

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 129.355

N° 1.545.224

Classification internationale :

C 07 c



Procédé de préparation de l'acide sébacique.

Société dite : J. R. GEIGY S. A. résidant en Suisse.

Demandé le 23 novembre 1967, à 14^h 48^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 30 septembre 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 45 du 8 novembre 1968.)

(Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 24 novembre 1966, sous le n° 52.602/1966, au nom de Société dite : GEIGY [U. K.] LIMITED.)

La présente invention concerne un procédé amélioré de préparation d'un acide dicarboxylique aliphatique à chaîne droite à partir de composés cycliques intermédiaires et, plus particulièrement, un procédé de préparation de l'acide sébacique.

L'hydrogénation de l'acide 5-céto-sébacique utilisé sous la forme du sel disodique, en acide 5-hydroxy-sébacique, puis en l'acide sébacique lui-même, a déjà été décrite par G. P. Chiusoli et ses coll. dans la « Gazetta Chimica Italia », 87, 90 (1957); selon ce procédé, on utilise comme catalyseur du nickel Raney et on effectue l'hydrogénation sous pression en deux temps, le premier ayant lieu à 140 °C et le second à 270 °C. Mais le rendement en acide sébacique est très mauvais, de l'ordre de 15 %, car le produit principal est la 1.5-lactone de l'acide 5-hydroxy-1.10-décane-dioïque.

Or, la demanderesse a trouvé que, si l'on effectue l'hydrogénation de l'acide 5-céto-sébacique ou de l'acide 5-hydroxy-sébacique en présence d'un catalyseur au palladium ou au platine et à une température supérieure à 200 °C, on peut obtenir des rendements en acide sébacique qui sont presque quantitatifs.

La présente invention comprend donc un procédé de préparation de l'acide sébacique, procédé selon lequel on hydrogène l'acide 5-céto-sébacique ou 5-hydroxy-sébacique ou un sel de métal alcalin de l'un de ces acides, avec de l'hydrogène moléculaire, à une température supérieure à 200 °C et en présence d'un catalyseur d'hydrogénation au platine ou au palladium.

La réaction d'hydrogénation est, de préférence, effectuée avec un sel de métal alcalin de l'acide choisi (5-céto-sébacique ou 5-hydroxy-sébacique) et il est plus spécialement recommandé d'utiliser le sel disodique de cet acide.

La réaction d'hydrogénation peut être commodément effectuée en solution, de préférence aqueuse, et sous pression dans un réacteur à pression appropriée. L'hydrogénation peut être réalisée sous la

pression atmosphérique ou sous une pression inférieure à celle-ci, mais il est préférable, cependant, d'opérer sous une pression comprise entre 20 et 150 atmosphères.

On observe qu'en présence d'un catalyseur au platine ou au palladium, il ne se produit pratiquement aucune transformation de l'acide (5-céto-sébacique ou 5-hydroxy-sébacique) ou de son sel alcalin si la température est inférieure ou égale à 220 °C. Mais si on élève un tout petit peu plus la température d'hydrogénation, à savoir à 225 °C, on constate, avec surprise, que l'on peut obtenir d'excellents rendements en acide sébacique. On a pu déterminer que les températures les plus avantageuses pour l'hydrogénation sont celles comprises entre 225 °C et 275 °C.

L'hydrogénation est effectuée en présence d'un catalyseur au palladium ou au platine. Il est commode d'utiliser un catalyseur déposé sur un support, ce dernier pouvant être choisi parmi divers types de matières utilisables à cet effet et, par exemple, telles que silice, alumine, aminate, carbonate de calcium, terre à foulon, ponce et autres supports couramment utilisés pour les métaux du groupe du platine; on utilise cependant, de préférence, comme catalyseur du palladium sur du charbon ou sur du noir de carbone. La proportion en poids de palladium ou de platine dans le catalyseur est avantageusement comprise entre 1 et 10 % du poids total de l'ensemble catalyseur-support.

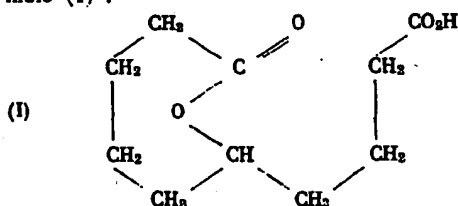
Il est préférable d'effectuer la réaction d'hydrogénation en présence d'un excès d'hydrogène moléculaire par rapport à la quantité stoechiométrique nécessaire pour la transformation de la matière de départ en acide sébacique. L'hydrogénation est avantageusement effectuée pendant une durée supérieure à trois heures et comprise, par exemple, entre quatre et huit heures.

Sous un autre aspect, l'invention comprend, à titre de composé nouveau, la 1.6-lactone de l'acide

8 210763 7

BEST AVAILABLE COPY

5-hydroxy-1.10-décane-dioïque qui répond à la formule (I) :

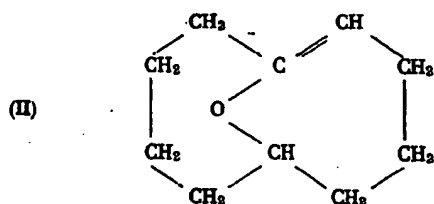


L'invention comprend aussi l'obtention de l'acide 5-hydroxy-sébacique ou d'un de ses sels alcalins, servant comme matière de départ dans le procédé mentionné précédemment, par hydrolyse alcaline de la 1.6-lactone de l'acide 5-hydroxy-1.10-décane-dioïque de formule (I).

L'hydrolyse du composé de formule (I) est commodément effectuée par addition à ce composé d'une solution aqueuse d'un hydroxyde de métal alcalin, par exemple d'une solution d'hydroxyde de sodium ou de potassium, puis chauffage au reflux du mélange pendant une période pouvant aller, par exemple, jusqu'à trois heures. La concentration de la solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin est avantageusement comprise entre 10 et 40 % du poids total de la solution alcaline.

L'acide 5-hydroxy-sébacique est ainsi obtenu sous la forme du sel di-alcalin, mais il est facile de retransformer celui-ci en acide libre par acidification du mélange réactionnel, par exemple avec de l'acide chlorhydrique concentré. L'acide 5-hydroxy-sébacique peut être ainsi précipité et séparé du mélange réactionnel, puis purifié, si on le veut, par un moyen courant tel qu'une cristallisation fractionnée.

La présente invention comprend encore un procédé de préparation de la 1.6-lactone de l'acide 5-hydroxy-1.10-décane-dioïque, procédé selon lequel on traite avec de l'ozone le 1.6-oxido-cyclo-décène-1 répondant à la formule (II) :



puis on oxyde sous l'effet de la chaleur le produit ozonisé.

L'ozonisation initiale est commodément effectuée en présence d'un solvant comprenant un alcool aliphatique ou un acide monocarboxylique, cet alcool ou cet acide étant à chaîne droite et ayant de 1 à 4 atomes de carbone dans la chaîne carbonée. Les alcools qui conviennent comprennent, par exemple, le méthanol et l'éthanol. Si on utilise

un acide monocarboxylique, cet acide peut être l'acide acétique ou l'acide propionique. Le 1.6-oxido-cyclo-décène-1 utilisé comme réactif est avantageusement dissous dans l'alcool ou l'acide servant de solvant avant d'être mis en contact avec l'ozone.

Pour effectuer l'ozonisation, il est commode d'utiliser de l'oxygène ozonisé. La proportion d'ozone dans le courant d'oxygène ozonisé peut être variable, mais est, de préférence, comprise entre 1 et 5 % en poids.

Pour réduire au minimum la volatilisation du réactif et/ou du solvant de l'ozonisation, on opère, de préférence, à une température inférieure à 0 °C. On poursuit avantageusement l'opération jusqu'à ce que la totalité ou la presque totalité de la double liaison éthylénique du composé de formule (II) ait été transformée en l'ozonide correspondant. L'achèvement de l'ozonisation peut être mis en évidence, par exemple par passage des gaz sortant du mélange réactionnel dans une solution aqueuse d'iode de potassium et d'acide borique; l'apparition d'iode libre indique la fin de la réaction d'ozonisation.

Avant de le soumettre à l'oxydation à chaud, on purifie, de préférence, en partie l'ozonide en chassant tout le solvant d'ozonisation par distillation.

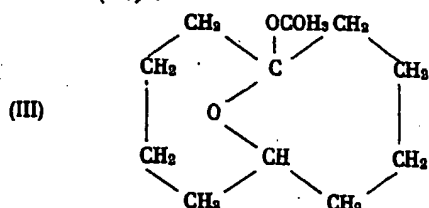
La décomposition par oxydation de l'ozonide obtenu dans la première étape de la réaction est, de préférence, effectuée à chaud au moyen d'eau oxygénée, l'ozonide se trouvant en solution dans un acide gras, par exemple dans de l'acide formique. On peut aussi réaliser la décomposition par oxydation de l'ozonide au moyen d'un courant d'oxygène gazeux ou ozonisé, toutes les autres conditions étant les mêmes par ailleurs.

La décomposition par oxydation de l'ozonide peut être effectuée, par exemple, à une température pouvant aller jusqu'au point d'ébullition du mélange réactionnel. Toutefois, si on utilise de l'eau oxygénée comme agent oxydant, on opère ordinairement et commodément en chauffant doucement le mélange réactionnel jusqu'à ce qu'une vive réaction exothermique démarre. Quand la réaction exothermique s'est calmée, il suffit habituellement de chauffer le mélange réactionnel au reflux pendant un certain temps, pouvant aller par exemple jusqu'à une heure, pour avoir une décomposition totale.

La 1.6-lactone de l'acide 5-hydroxy-1.10-décane-dioïque ainsi obtenue peut être purifiée par l'élimination de tout le solvant utilisé au cours de l'opération de décomposition. On peut alors isoler la lactone sous la forme d'une huile, cette forme convenant très bien à la transformation en acide 5-hydroxy-sébacique par hydrolyse en milieu alcalin comme décrit précédemment.

La présente invention comprend également un procédé de préparation du 1.6-oxido-cyclo-décène-1 de formule (II), procédé selon lequel on pyrolyse,

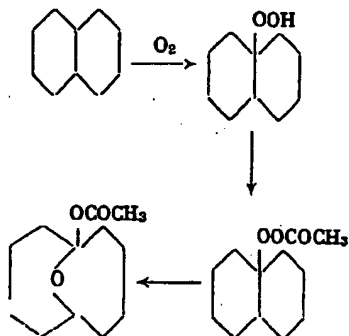
à une température pouvant aller jusqu'à 450 °C, le 1-acétoxy-1.6-oxido-cyclo-décane qui répond à la formule (III) :



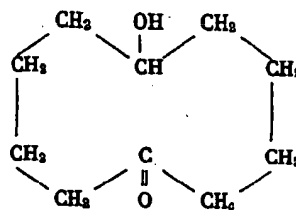
La pyrolyse peut être réalisée, par exemple, par introduction lente du 1-acétoxy-1.6-oxido-cyclo-décane dans un réacteur, maintenu à la température de pyrolyse et équipé en vue d'une distillation. Le produit distillé peut être ensuite purifié, si on le veut, par exemple par distillation fractionnée sous pression réduite.

Aux températures dépassant nettement 450 °C la demanderesse a trouvé qu'une forte proportion de la matière de départ, pouvant aller, par exemple, jusqu'à 50 % en poids, se transforme en des matières non identifiées, les 50 % restant étant constitués par le 1.6-oxido-cyclo-décène-1. Par ailleurs, aux températures très inférieures à 400 °C et bien que les pertes en matière de départ soient faibles et que le seul produit principal soit le 1.6-oxido-cyclo-décène-1, on n'obtient qu'un taux de conversion relativement faible de la matière de départ en produit voulu. Par conséquent, si l'on veut obtenir à la fois un taux de conversion acceptable et un rendement en 1.6-oxido-cyclo-décène-1 raisonnablement élevé, il est préférable d'effectuer la pyrolyse à une température comprise entre 400 et 450 °C.

La 1-acétoxy-1.6-oxido-cyclo-décane que l'on utilise pour préparer le 1.6-oxido-cyclo-décène-1 peut être obtenu, par exemple, par oxydation de la décaline en peroxyde de décaline, puis estérification du peroxyde avec de l'anhydride acétique, ce qui donne le peracétate de décalol, et enfin réarrangement de ce peracétate en 1-acétoxy-1.6-oxido-cyclo-décane. Ce procédé a été décrit par Muller et Pfluger dans *Kunststoffe* (1960, 50, page 205, et la réaction peut être schématisée de la façon suivante :



Le 1.6-oxido-cyclo-décène-1 dont on part peut être également préparé par traitement de la 6-hydroxy-cyclo-décanone répondant à la formule :



avec un catalyseur acide, à chaud et jusqu'à élimination de toute l'eau formée au cours de la réaction.

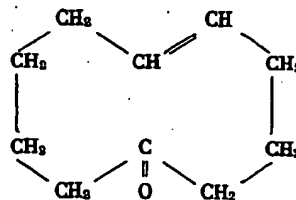
La réaction est avantageusement effectuée en présence d'un solvant organique inerte tel que le benzène, le toluène ou le xylène; l'utilisation d'un tel solvant est un moyen commode d'éliminer de manière continue l'eau formée au cours de la réaction sous la forme d'un mélange azéotropique. Si on le veut, on peut isoler le 1.6-oxido-cyclo-décène-1, à l'état pur, par un moyen courant tel que l'élimination du solvant inerte par distillation, suivie d'une extraction du résidu par un solvant, d'un lavage de l'extract dans le solvant et d'une distillation de l'extract lavé.

Le catalyseur acide peut être, par exemple, de l'acide sulfurique concentré ou de l'acide phosphorique, mais est de préférence de l'acide p-toluène sulfonique.

Si on utilise un solvant inerte pour la préparation du 1.6-oxido-cyclo-décène-1, la réaction est commodément effectuée à la température du reflux de la solution, la température du reflux étant ordinairement comprise entre 100 et 250 °C.

Le 1.6-oxido-cyclo-décène-1, utilisé comme matière de départ, peut être également préparé à partir de la 6-hydroxy-cyclo-décanone par le procédé décrit dans le brevet anglais n° 979.889.

La présente invention comprend aussi un procédé de préparation de l'acide 5-céto-sébacique qui peut être hydrogéné en acide sébacique selon le procédé décrit plus haut et faisant l'objet du premier aspect de l'invention. Selon le procédé de préparation de l'acide 5-céto-sébacique conforme à l'invention, on traite avec de l'ozone la cyclo-décène-5-one répondant à la formule :



puis on oxyde à chaud le produit ozonisé.

Le traitement de la cyclo-décène-5-one avec l'ozone est commodément réalisé en dissolvant la cyclo-décène-5-one dans un solvant comprenant un alcool aliphatique ou un acide monocarboxylique, cet alcool ou cet acide étant à chaîne droite, puis en faisant passer de l'ozone dans la solution obtenue. L'alcool ou l'acide, utilisé comme solvant, contiendra, de préférence, 1 à 4 atomes de carbone; comme alcool, on peut utiliser le méthanol ou l'éthanol et comme acide, l'acide acétique ou l'acide propionique.

Comme source d'ozone pour ce procédé, on utilise, de préférence, un courant d'oxygène contenant une petite proportion d'ozone, par exemple de 1,0 à 5,0 % en poids d'ozone.

On effectue, de préférence, l'ozonisation à une température inférieure à 0 °C, car on réduit ainsi au minimum la volatilisation des constituants du mélange réactionnel. L'ozonisation est avantageusement poursuivie jusqu'à ce que la totalité ou la presque totalité de la double liaison éthylénique de la cyclo-décène-5-one ait été transformée en l'ozonide. L'achèvement de la réaction d'ozonisation peut être mise en évidence, par exemple, par passage des gaz sortant du mélange réactionnel dans une solution aqueuse d'iodure de potassium et d'acide borique; l'apparition d'iode libre indique la fin de la réaction d'ozonisation.

La décomposition par oxydation de l'ozonide obtenu après la réaction d'ozonisation est, de préférence, effectuée à chaud avec de l'eau oxygénée, l'ozonide étant en solution dans un acide gras, par exemple dans de l'acide formique. On peut, par exemple, réaliser la décomposition de l'ozonide à une température qui peut aller jusqu'au point d'ébullition du mélange réactionnel. Si, cependant, on utilise de l'eau oxygénée comme agent oxydant pour la décomposition, on peut chauffer doucement le mélange réactionnel jusqu'à ce qu'une vive réaction exothermique démarre. Quand cette réaction s'est calmée, un chauffage au reflux du mélange réactionnel pendant une courte période, celle-ci pouvant aller jusqu'à une heure, suffit habituellement pour achever la décomposition.

L'acide 5-céto-sébacique ainsi obtenu peut être isolé, par exemple, par distillation de l'eau et de l'acide formique se trouvant dans le mélange réactionnel, cette opération étant, de préférence, effectuée sous pression réduite. Le produit solide ainsi obtenu peut être ensuite purifié, si on le désire, par un moyen classique, par exemple par recristallisation dans un solvant convenable, comme l'acétate d'éthyle.

La cyclo-décène-5-one servant de matière de départ pour préparer l'acide 5-céto-sébacique peut être obtenue, par exemple, par pyrolyse de la 6-acétoxy-cyclo-décanone ou de la 6-benzoyl-oxy-cyclo-décanone, à une température assez élevée et, de

préférence, supérieure à 300 °C. On réalise commodément la pyrolyse, sans ajouter de catalyseur dans un réacteur maintenu à la température voulue et équipé en vue d'une distillation. Quand la réaction de pyrolyse est terminée, la cyclo-décène-5-one peut être isolée par distillation fractionnée du distillat recueilli.

On peut aussi obtenir la cyclo-décène-5-one, utilisée comme matière de départ, en opérant selon le procédé décrit dans le brevet britannique n° 979.889; selon ce procédé, on effectue une pyrolyse analogue, mais on opère en présence de divers catalyseurs métalliques.

L'acétoxy- et la benzoyloxy-cyclo-décanone se préparent facilement à partir de la cyclodécanone par estérification, par exemple comme décrit par R. Criege dans *Berichte* 77 B, 722 (1944).

L'acide sébacique produit par le procédé selon l'invention est un important produit industriel, en particulier sous la forme de ses esters dialkylés. Ces esters trouvent de nombreuses applications aussi bien dans le domaine des plastifiants pour le chlorure de polyvinyle que dans celui des lubrifiants synthétiques pour turbo-réacteurs d'avions modernes.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter aucunement la portée. Dans ces exemples, les parties et pourcentages s'entendent en poids, sauf indication contraire. La relation entre les parties en poids et les parties en volume est celle existant entre les kilogrammes et les litres.

Exemple 1. — Préparation de 1.6-oxydo-cyclo-décène-1.

On introduit, goutte à goutte, dans un réacteur maintenu à 400 °C et équipé en vue d'une distillation sous la pression atmosphérique, 21,2 parties de 1-acétoxy-1.6-oxydo-cyclodécène. L'addition de la matière de départ est achevée au bout de quatre-vingt-dix minutes; on reprend ensuite le distillat dans de l'éther, on le lave avec un alcalin dilué, puis avec de l'eau pour éliminer l'acide acétique. On évapore l'éther, on distille le résidu sous pression réduite et on pèse le distillat, puis on l'analyse par chromatographie gaz-liquide (C.G.L.). Les résultats obtenus dans cette expérience et dans une autre analogue sont donnés dans le tableau I ci-dessous. Le tableau I comprend aussi, uniquement à titre de comparaison, les données d'une expérience analogue effectuée à une température hors des limites conformes à l'invention, à savoir 500 °C.

(Voir tableau I, page suivante)

Les résultats du tableau I montrent bien l'avantage qu'il y a d'opérer à des températures de l'ordre de 450 °C si l'on veut obtenir à la fois un taux de conversion convenable et un degré de sélectivité élevé dans l'obtention du produit voulu.

TABLEAU I

Température de pyrolyse °C	Durée de l'addition mn	Matière de départ (2°) consommée %	Rendement en (1°) (rapporté à (2°) consommé) %	Nombre de parties en poids de distillat obtenu	Analyse CGL Pourcentages (par rapport au distillat) de :		
					1°	2°	3°
400.....	90	42	57	15,2	23	76	1
450.....	35	62	81	15,9	48	50	2
500.....	30	99	41	12,6	49	2	49

1° = 1.6-oxydo-cyclodécène-1.
2° = 1-acétoxy-1.6-oxydo-cyclodécane.
3° = matières non identifiées.

Exemple 2 :**A. Préparation du 1.6-oxydo-cyclodécène-1.**

Au lieu de préparer le 1.6-oxydo-cyclodécène-1 à partir du 1-acétoxy-1.6-oxydo-cyclodécane comme décrit dans l'exemple 1, on peut également le préparer de la façon suivante.

On place dans un réacteur pourvu d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un dispositif classique pour recueillir le distillat, 117,7 parties de 6-hydroxy-cyclodécanone, 1,0 partie d'acide p-toluène-sulfonique et 700 parties en volume de benzène et on sépare de manière continue l'eau produite. On chauffe le mélange réactionnel au reflux pendant vingt-quatre heures et, au cours de cette période, on recueille 12 parties en volume d'eau (soit la quantité théorique). On chasse ensuite par distillation sous pression réduite la totalité ou la presque totalité du benzène. On reprend le résidu dans un excès d'éther diéthylique et on lave la solution obtenue avec une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium, puis avec de l'eau. Après élimination de l'éther, puis distillation fractionnée, on obtient 99,5 parties d'un produit bouillant à 91 °C. sous une pression de 8 mm de mercure; le rendement (rapporté à la quantité théorique) est de 95 %. L'analyse par chromatographie gaz-liquide du produit montre qu'il contient 98,4 % en poids de 1.6-oxydo-cyclodécène-1.

B. Préparation de la 1.6-lactone de l'acide 5-hydroxy-1.10-décane-dioïque.

On traite, à -10 °C, 15,2 parties de 1.6-oxydo-cyclodécène-1, dissoutes dans 100 parties en volume de méthanol, avec un courant d'oxygène ozonisé jusqu'à ce que les gaz sortants libèrent l'iode dans une solution aqueuse d'iodure de potassium et d'acide borique. On chasse le méthanol à 25 °C sous pression réduite, puis on ajoute à l'huile restante 70 parties en volume d'acide formique à 90 % (en poids/poids) et 20 parties en volume d'eau oxygénée à 50 % en poids/poids. On chauffe doucement le mélange jusqu'à ce qu'on observe une vive réaction exothermique. Quand cette réaction

initiale s'est calmée on continue le chauffage externe à 100 °C, pendant quinze minutes, puis on chauffe finalement le mélange au reflux pendant encore trente minutes.

On chasse l'eau et l'acide formique du mélange réactionnel sous pression réduite. On fait distiller l'huile restante sous vide poussé et on obtient les fractions suivantes :

(i). 2,7 parties d'un liquide passant jusqu'à 212 °C sous 0,2 mm de mercure;

(ii). 13,1 parties d'un liquide passant à 212 °C sous 0,2 mm de Hg;

(iii). 4,5 parties d'un résidu à point d'ébullition élevé.

La fraction principale — qui bout à 212 °C (sous 0,2 mm) — est en partie cristallisée et a un indice d'acide de 309 mg KOH par gramme (la 1.6-lactone de l'acide 5-hydroxy-1.10-décane-dioïque a un indice d'acide théorique de 280 mg de KOH par gramme).

En faisant recristalliser le produit brut partiellement cristallisé dans de l'éther diéthylique à 0 °C, on obtient des prismes blancs, ayant un point de fusion de 46 °C, un indice d'acide de 281 mg de KOH par gramme et l'analyse élémentaire suivante (en poids) :

	Trouvé	Calculé pour $C_{10}H_{18}O$
Carbone.....	59,79	59,98
Hydrogène.....	7,63	8,05

C. Préparation de l'acide 5-hydroxy-sébacique.

A l'huile obtenue dans l'exemple 2 B après l'élimination de l'eau et de l'acide formique, on ajoute 15 parties d'hydroxyde de potassium dissoutes dans 50 parties en volume d'eau et on chauffe ce mélange au reflux pendant une heure. Au bout de ce temps, on refroidit le mélange et le traite goutte à goutte avec de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce

que le mélange ait un pH de 4,0. On isole par filtration le produit solide blanc qui précipite lors de l'acidification, on le lave avec un peu d'eau froide et on le sèche. On obtient 16,9 parties d'acide 5-hydroxy-sébacique ayant un point de fusion de 97 à 100 °C; cela correspond à un rendement de 77 % (rapporté à la quantité théorique).

Exemples 3 à 7. — Préparation de l'acide sébacique.

On met dans un autoclave en acier inoxydable d'une capacité de 100 parties en volume et monté sur dispositif oscillant, 4,0 parties d'acide 5-hydroxy-sébacique, 18,5 parties en volume d'une solution 1,90 N d'hydroxyde de sodium et 2,0 parties d'un catalyseur au palladium sur du charbon, contenant 5 % en poids de palladium. On purge l'autoclave à l'azote, puis on y établit une pression de 115 atm d'hydrogène. On élève la température à l'intérieur de l'autoclave à 250 °C, et la pression s'élève à 165 atm à cette température. On commence à secouer l'autoclave et on poursuit cette agitation pendant cinq heures à 250 °C. On laisse ensuite l'autoclave se refroidir à 25 °C et la pression tombe alors à 105 atm.

On sort le produit de l'autoclave par lavage à l'eau chaude, les eaux de lavage étant ensuite filtrées, concentrées jusqu'à un faible volume et acidifiées jusqu'à pH 4,0 avec de l'acide chlorhydrique concentré.

On isole par filtration le produit solide blanc obtenu et on le sèche; on obtient ainsi 3,5 parties d'acide sébacique ayant un point de fusion de 125 à 135 °C; cela correspond à un rendement (rapporté à la quantité théorique) de 95 %. On examine le produit par des méthodes de chromatographie gaz-liquide; il présente une teneur en acide sébacique de 99,5 % en poids.

On effectue des expériences analogues dans des conditions identiques, mais à diverses températures d'hydrogénation. On fait, en outre, une autre expérience analogue dans les mêmes conditions, mais avec un catalyseur au platine sur du charbon (5 % en poids de platine) au lieu du catalyseur au palladium. Les résultats de ces expériences sont données dans le tableau II ci-après, qui comprend également, uniquement à titre de comparaison, les résultats d'une expérience effectuée à 200 °C.

TABLEAU II

Exemple	Catalyseur	Température de la réaction °C	Durée de la réaction h	Pression d'hydrogène initiale atmosphères	Indice d'acide du produit mg. KOH/g	Point de fusion du produit °C	Rendement en acide sébacique %
.....	Pd/C	200	5,5	68	515	100-102	-
3.....	Pd/C	225	6	94	542	130-132	81
4.....	Pd/C	250	5	115	521	125-134	95
5.....	Pd/C	250	6	94	532	128-134	92
6.....	Pd/C	275	6	117	538	131-133	87
7.....	Pt/C	250	6	110	531	127-129	76

Exemple 8. — Préparation de l'acide 5-céto-sébacique :

A. On introduit lentement dans un réacteur maintenu à 400 °C et équipé en vue d'une distillation, 27,4 parties de 6-benzoyloxy-cyclo-décanone. La 6-benzoyloxy-cyclo-décanone est introduite en soixante-quinze minutes. On reprend le distillat avec de l'éther, on le lave avec une solution diluée d'hydroxyde de potassium jusqu'à absence d'acide benzoïque, puis avec de l'eau. On fait évaporer la solution étherée, puis on distille; on obtient 13,8 parties d'une fraction distillant entre 98 et 102 °C, sous 12 mm de mercure, et 1,2 partie d'un résidu. L'examen chromatographique gaz-liquide du distillat montre que celui-ci contient 85 % en poids de cyclo-décène-5-one (rendement : 77 %).

B. On dissout dans 100 parties en volume de méthanol 15,2 parties de cyclo-décène-5-one et on traite la solution avec un courant d'oxygène ozonisé

à -40 °C, jusqu'à ce que les gaz sortants, que l'on fait passer dans une solution d'iodure de potassium et d'acide borique, libèrent de l'iode. On chasse le méthanol sous pression réduite et il reste une huile visqueuse. A cette huile, on ajoute 70 parties en volume d'acide formique à 90 % et 20 parties en volume d'eau oxygénée à 50 %. On chauffe doucement le mélange réactionnel et, au bout de quelques minutes, une vive réaction exothermique s'installe. Quand cette réaction s'est calmée, on commence à chauffer extérieurement à 100 °C et on poursuit ce chauffage pendant quinze minutes, puis on chauffe finalement le mélange au reflux pendant trente minutes.

On chasse sous pression réduite les solvants de la réaction, c'est-à-dire l'eau et l'acide formique; on obtient ainsi un résidu solide qui, après recristallisation dans l'acétate d'éthyle, donne 10,4 parties d'acide 5-céto-sébacique fondant à 115-117 °C.

Le rendement (par rapport à la quantité théorique) est de 48 %.

Exemple 9. — Préparation de l'acide sébacique.

On met dans un autoclave en acier inoxydable, d'une capacité de 100 parties en volume et placé sur dispositif oscillant, 3,0 parties d'acide 5-céto-sébacique, 12,7 parties en volume d'une solution d'hydroxyde de sodium 2,15 N, 7,3 parties en volume d'eau et 2,0 parties de catalyseur au palladium sur du charbon contenant 5 % en poids de palladium. On purge à l'azote l'autoclave et on établit une pression de 110 atm avec de l'hydrogène. La température à l'intérieur de l'autoclave est élevée à 250 °C et maintenue à cette valeur pendant dix-sept heures. Après refroidissement à 25 °C, la pression de l'autoclave est de 102 atm.

On sert le produit de réaction de l'autoclave par lavage avec de l'eau; on filtre les eaux de lavage, on les concentre à un faible volume et on acidifie le concentré obtenu à pH 4,0 avec de l'acide chlorhydrique concentré.

On isole le produit solide blanc qui précipite, on le lave avec de l'eau et on le sèche; on obtient ainsi 2,3 parties d'acide sébacique ayant un point de fusion de 130 à 133 °C et un indice d'acide de 542 mg d'hydroxyde de potassium par gramme. Le rendement, calculé par rapport à la quantité théorique, est de 82 %.

RÉSUMÉ

L'invention comprend notamment :

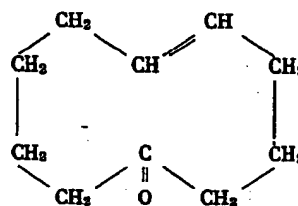
1° Un procédé de préparation de l'acide sébacique, procédé selon lequel on hydrogène l'acide 5-céto-sébacique ou 5-hydroxy-sébacique ou un de leurs sels de métaux alcalins avec de l'hydrogène moléculaire, à une température supérieure à 200 °C et en présence d'un catalyseur d'hydrogénation au palladium ou au platine.

2° Des modes d'exécution du procédé spécifié sous 1°, présentant les particularités suivantes, prises séparément ou en combinaison :

a. On utilise comme matière de départ le sel disodique de l'acide 5-céto-sébacique ou 5-hydroxy-sébacique;

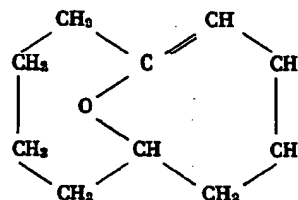
b. L'hydrogénation est effectuée en solution.

3° Un procédé de préparation de l'acide 5-céto-sébacique, procédé selon lequel on traite avec de l'ozone la cyclo-décène-5-one répondant à la formule :



et on oxyde sous l'effet de la chaleur le produit ozonisé.

4° Un procédé de préparation de l'acide 5-hydroxy-sébacique ou d'un de ses sels de métaux alcalins, procédé selon lequel on traite avec de l'ozone la 1,6-oxydo-cyclo-décène-1-one qui répond à la formule :



et on oxyde à chaud la substance ozonisée, puis on hydrolyse en utilisant des réactifs alcalins la 1,6-lactone de l'acide 5-hydroxy-1,10-décane-dioïque ainsi obtenue.

Société dite : J. R. GEIGY S. A.

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENGAUD jeune)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.